

**DE3503458**

Publication Title:

Method for producing improved water-absorbent resins

Abstract:

A method for easily, inexpensively and efficiently producing an improved water-absorbent resin having a high water absorbency and a high water absorption rate and capable of forming a gel having a high gel strength and nonstickiness, in which water-absorbent resin particles which contain water and a crosslinking agent and are in the semi-swollen state are agitated at an elevated temperature in the presence of an inert inorganic powder to conduct the crosslinking of the resin, while removing water, the water-absorbent resin containing a monomer units having a carboxyl group in the form of free acid or a metal salt.

-----  
Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>

⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 3503458 A1**

⑳ Aktenzeichen: P 35 03 458.0  
㉑ Anmeldetag: 1. 2. 85  
㉒ Offenlegungstag: 8. 8. 85

⑤ Int. Cl. 4:  
**C08J 3/24**

C 08 F 265/02  
C 08 F 251/00  
C 08 L 33/02  
C 08 L 51/02  
C 08 K 3/22  
C 08 K 3/36  
B 01 J 20/26  
C 09 K 17/00  
A 01 G 25/00

DE 3503458 A1

*Erfindung*

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①

04.02.84 JP 19064/84

⑦① Anmelder:

Arakawa Kagaku Kogyo K.K., Osaka, JP

⑦② Vertreter:

Redies, F., Dr.-Ing. Dr.jur.; Redies, B., Dipl.-Chem.  
Dr.rer.nat.; Türk, D., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Gille, C.,  
Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 4000 Düsseldorf

⑦③ Erfinder:

Makita, Muneharu, Takatsuki, Osaka, JP; Tanioku,  
Shozo, Nara, JP

⑤④ Verfahren zur Herstellung verbesserter Wasser absorbierender Harze

Verfahren zur leichten, wirtschaftlichen und wirksamen Herstellung eines verbesserten Wasser absorbierenden Harzes mit einem hohen Wasserabsorptionsvermögen und einer hohen Wasserabsorptionsrate, das ein nicht-klebriges Gel mit einer hohen Gelfestigkeit bilden kann, bei dem Wasser absorbierende Harzteilechen, die Wasser und ein Vernetzungsmittel enthalten und im halbgequollenen Zustand vorliegen, bei erhöhter Temperatur in Gegenwart eines inerten anorganischen Pulvers gerührt werden, um die Vernetzung des Harzes zu bewirken, während Wasser entfernt wird, wobei das Wasser absorbierende Harz Monomereinheiten mit einer Carboxylgruppe in Form der freien Säure oder eines Metallsalzes enthält.

DE 3503458 A1

01.02.88

3503458

1 T 54 921

Anmelder: Arakawa Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha  
21, Hirano-machi 1-chome, Higashi-ku  
Osaka-shi/Japan

5

### P a t e n t a n s p r ü c h e

10

1. Verfahren zur Herstellung eines verbesserten Wasser absorbierenden Harzes, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Wasser absorbierendes Harz in Gegenwart eines Pulvers aus einem inerten anorganischen Material ein Vernetzungsmittel und Wasser absorbieren läßt und die resultierende Mischung unter Rühren erhitzt, um die Vernetzung des Harzes und die Entfernung von Wasser zu bewirken, wobei das Harz Einheiten eines Monomeren mit einer Carboxylgruppe in Form der freien Säure oder eines Salzes als eine Aufbaukomponente desselben enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Wassermenge 5 bis 65 Gew.-Teile auf 100 Gew.-Teile des Wasser absorbierenden Harzes beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Pulver aus einem inerten anorganischen Material in einer Menge von 0,1 bis 30 Gew.-Teilen auf 100 Gew.-Teile des Wasser absorbierenden Harzes vorliegt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Wasser absorbierende Harz ein Vertreter ist, der ausgewählt wird aus der Gruppe, die besteht aus einem vernetzten Acryl- oder Methacrylsäurepolymeren, einem vernetzten Polysaccharid-Acryl- oder -Methacrylsäure-Pfropfcopolymeren, einem vernetzten Acryl- oder

- 1 Methacrylsäure-Acrylamid-sulfoniertes Acrylamid-Terpoly-  
meren und ihren Alkali- oder Erdalkalimetallsalzen.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch  
5 gekennzeichnet, daß das Pulver aus einem inerten anorgani-  
schen Material ein feinteiliges Metalloxid ist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch  
gekennzeichnet, daß das Pulver aus einem inerten anorga-  
10 nischen Material ein Vertreter ist, der ausgewählt wird  
aus der Gruppe, die besteht aus feinteiligem Siliciumdi-  
oxid, Titandioxidpulver und Aluminiumoxidpulver.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch  
15 gekennzeichnet, daß das Vernetzungsmittel eine poly-  
funktionelle Verbindung ist, die mit einer in dem Wasser  
absorbierenden Harz vorhandenen funktionellen Gruppe  
reagieren kann.
- 20 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch  
gekennzeichnet, daß das Vernetzungsmittel ein Vertreter  
ist, der ausgewählt wird aus der Gruppe, die besteht aus  
einer Diglycidylätherverbindung, einem polyvalenten  
Metallsalz und einer Halogenepoxyverbindung.

25

-----

30

35

01.02.85

3

3503458

1 T 54 921

Anmelder: Arakawa Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha  
21, Hirano-machi 1-chome, Higashi-ku  
Osaka-shi/Japan

5

Verfahren zur Herstellung verbesserter Wasser  
absorbierender Harze

10

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung ver-  
15 besserter Wasser absorbierender Harze.

Wasser absorbierende Harze werden für die Herstellung von  
Damenbinden, Tampons, Windeln, Wegwerf-Staubtüchern und  
anderen Hygieneartikeln sowie als Wasser zurückhaltende  
20 Agentien auf den Gebieten der Landwirtschaft und des Garten-  
baus verwendet. Sie werden auch zum Zwecke der Koagula-  
tion von Schlamm, zur Verhinderung der Kondensation von  
Tau auf Baumaterialien, zur Dehydratation von Öl und dgl.  
verwendet.

25

Zu bekannten Wasser absorbierenden Harzen dieses Typs ge-  
hören vernetzte Carboxymethylcellulose, teilweise ver-  
netztes Polyethylenoxid, Hydrolysate von Stärke-Acrylnitril-  
Pffropfcopolymeren, teilweise vernetzte Polyacrylsäuresalze,  
30 Vinylalkohol-Acrylsäuresalz-Copolymere und dgl. Jedes die-  
ser Harze weist jedoch bestimmte Nachteile auf, beispiels-  
weise ein unbefriedigendes Absorptionsvermögen, eine ge-  
ringe Gelfestigkeit trotz eines hohen Absorptionsvermögens  
(falls ein solches erreicht wird), die Bildung eines kleb-  
35 rigen Gels durch Wasserabsorption oder eine niedrige Was-  
serabsorptionsrate.

1 Es ist bekannt, daß die Wasserabsorptionsrate erhöht werden kann durch Erhöhung der Vernetzungsdichte eines Wasserabsorbierenden Harzes, wodurch gleichzeitig sein Wasserabsorptionsvermögen herabgesetzt wird. Dieses Verfahren ist  
5 jedoch unerwünscht, da dabei das Absorptionsvermögen, das die wichtigste Eigenschaft des Wasser absorbierenden Harzes ist, verringert wird, weil die Vernetzungsdichte zu hoch wird.

10 Ein anderes bekanntes Verfahren zur Erhöhung der Wasserabsorptionsrate eines Wasser absorbierenden Harzes besteht darin, daß man das Wasser absorbierende Harz mit Wasser mischt in Gegenwart eines hydrophilen organischen Lösungsmittels, wie z.B. eines niederen Monohydroxyalkohols, um das Wasser in dem Alkohol zu lösen oder zu dispergieren, wodurch das Wasser von dem Harz im wesentlichen gleichmäßig absorbiert wird, das Harz mit dem gleichmäßig darin absorbierten Harz vernetzt und dann trocknet.  
Bei der praktischen Durchführung dieses Verfahrens wird  
20 es als vom Standpunkt der Eigenschaften des Wasser absorbierenden Harzes aus betrachtet bevorzugt angesehen, die Vernetzung in einem Zustand durchzuführen, in dem eine große Menge Wasser von dem Harz absorbiert wird. In der Praxis ist jedoch die Menge des Wassers begrenzt und  
25 außerdem kann eine Aggregation der Harzteilchen, die im gequollenen Zustand vorliegen, auftreten, selbst wenn die von dem Harz absorbierte Wassermenge gering ist, was leicht zu einer Klumpenbildung führt. Das Verfahren ist somit schlecht in der Handhabung bzw. praktischen Durchführung, so daß es für kommerzielle Zwecke weniger geeignet ist. Bei der praktischen Durchführung des Verfahrens ist es daher erforderlich, die Wasser absorbierenden Harzteilchen durch Zugabe einer geringen Menge Wasser in Gegenwart einer großen Menge eines hydrophilen organischen Lösungsmittels in einen in Wasser aufgequollenen  
35 Zustand zu überführen, wodurch eine Aggregation der Harzteilchen verhindert wird, die sonst während der Vernet-

1 zung auftreten würde. Wenn dieses Verfahren in dieser  
Weise durchgeführt wird, treten andere Probleme auf, wie  
z.B. hohe Produktionskosten und eine geringe Produktivi-  
tät.

5

Ein Ziel der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein  
modifiziertes Wasser absorbierendes Harz mit einem gu-  
ten Wasserabsorptionsvermögen und einer hohen Wasserab-  
sorptionrate zu schaffen, das durch Absorption von  
10 Wasser ein nicht-klebriges Gel mit einer hohen Festig-  
keit bilden kann. Ziel der Erfindung ist es ferner, ein  
Verfahren zur Herstellung des modifizierten Wasser ab-  
sorbierenden Harzes anzugeben, das leicht und wirtschaft-  
lich in guter Ausbeute bzw. gutem Wirkungsgrad durchge-  
15 führt werden kann.

Diese und weitere Ziele, Merkmale und Vorteile der Er-  
findung gehen aus der nachfolgenden Beschreibung hervor.

20 Es wurde nun gefunden, daß die obengenannten Ziele er-  
findungsgemäß erreicht werden können durch Verwendung  
eines Pulvers aus einem inerten anorganischen Material  
beim Vernetzen von Wasser absorbierenden Harzen, ohne  
daß es erforderlich ist, irgendwelche hydrophilen organi-  
25 schen Lösungsmittel zu verwenden, wie sie bei dem Stand  
der Technik bisher als wesentliche Komponenten verwendet  
worden sind.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstel-  
30 lung eines verbesserten Wasser absorbierenden Harzes, das  
dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein Wasser absorbie-  
rendes Harz in Gegenwart eines Pulvers aus einem iner-  
ten anorganischen Material ein Vernetzungsmittel und  
Wasser absorbieren läßt und die resultierende Mischung  
35 unter Rühren erhitzt, um dadurch die Vernetzung des  
Harzes und die Entfernung von Wasser zu bewirken, wobei  
das Harz Einheiten eines Monomeren mit einer Carboxyl-

- 1 gruppe in Form der freien Säure oder eines Salzes als eine Aufbaukomponente desselben enthält.

Die Wasser absorbierenden Harze, die nach dem erfindungs-  
5 gemäßen Verfahren modifiziert werden können, unterliegen keinen speziellen Beschränkungen, so lange sie unter den Aufbaukomponenten aus einem Homopolymeren oder Copoly-  
meren eine Monomereinheit mit einer Carboxylgruppe in Form der freien Säure oder eines Salzes enthalten. Zu  
10 den erfindungsgemäß verwendeten Wasser absorbierenden Harzen gehören beispielsweise vernetzte Acryl- oder Methacrylsäure-Polymere, vernetzte Polysaccharid-Acryl- oder -Methacrylsäure-Pfropfcopolymere, vernetzte Acryl- oder Methacrylsäure-Acrylamid-sulfoniertes Acrylamid-Terpoly-  
15 mere und die Alkali- oder Erdalkalimetallsalze davon, beispielsweise vernetzte Produkte von Acrylsäure (oder Salzen davon)-Homopolymer, Acrylsäure (oder Salzen davon)-Methacrylsäure (oder Salzen davon)-Copolymeren und Stärke-Acrylsäure (oder Salzen davon)-Pfropfcopolymeren; ver-  
20 netzte Polysaccharid-Alkylacrylat- oder -Methacrylat-Pfropfcopolymer-Hydrolysate, vernetzte Polysaccharid-Acrylnitril-Pfropfcopolymer-Hydrolysate und vernetzte Polysaccharid-Acrylamid-Copolymer-Hydrolysate, beispiels-  
weise vernetzte Produkte von hydrolysiertem Stärke-  
25 Ethylacrylat-Pfropfcopolymer, hydrolysiertem Stärke-Methylmethacrylat-Pfropfcopolymer, hydrolysiertem Stärke-Acrylnitril-Pfropfcopolymer und hydrolysiertem Stärke-Acrylamid-Pfropfcopolymer; vernetzte Alkylacrylat- oder -methacrylat-Vinylacetat-Copolymerhydrolysate, wie ver-  
30 netzte Produkte von hydrolysiertem Ethylmethacrylat-Vinylacetat-Copolymer und hydrolysiertem Methylacrylat-Vinylacetat-Copolymer; vernetzte Stärke-Acrylnitril-Acrylamid-2-methylpropansulfonsäure-Pfropfcopolymer-Hydrolysate; vernetzte Stärke-Acrylnitril-Vinylsulfon-  
35 säure-Pfropfcopolymer-Hydrolysate; vernetzte Natrium-carboxymethylcellulose und dgl. Diese können allein oder in Form einer Mischung derselben verwendet werden.



01.00.85

7  
-8-

3503458

- 1 Unter den obengenannten Wasser absorbierenden Harzen bevorzugt sind vernetzte Acryl- oder Methacrylsäure-Polymere, vernetzte Polysaccharid-Acryl- oder -Methacrylsäure-Pfropfcopolymere, vernetzte Acryl- oder -Methacrylsäure-Acrylamid-sulfoniertes Acrylamid-Terpolymere und Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze dieser Polymeren.

Die Wasser absorbierenden Harze werden in Form von Teilchen verwendet. So lange sie in Form von Teilchen, wie  
10 z.B. eines Pulvers oder in Form von Granulat, vorliegen, unterliegen die Teilchengröße und ihre Gestalt keinen speziellen Beschränkungen. Im allgemeinen ist jedoch eine Teilchengröße von etwa 2,0 bis etwa 0,025 mm (10-600 mesh) bevorzugt.

- 15 Das erfindungsgemäß in Form eines Pulvers verwendete inerte anorganische Material umfaßt beispielsweise Siliciumdioxidpulver, hydratisiertes Aluminiumoxidpulver, hydratisiertes Titanoxidpulver, Anhydride dieser Metalloxide und  
20 Pulver von Materialien, die diese Metalloxydhydrate oder -anhydride als Hauptkomponenten enthalten. Sie können allein oder in Form einer Mischung derselben verwendet werden. Das Kristallsystem des anorganischen Materials ist nicht kritisch. So können beispielsweise im Falle von  
25 Aluminiumoxidpulver die  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Formen in gleicher Weise verwendet werden. Auch kann es sich im Falle von Titanoxid handeln um  $TiO$ ,  $Ti_2O_3$  oder  $TiO_2$ . Außerdem ist im Falle von Hydratpulvern der Hydratationsgrad nicht kritisch. So sind beispielsweise  $Al_2O_3 \cdot H_2O$ -Pulver,  
30  $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ -Pulver und  $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ -Pulver in gleicher Weise verwendbar als Aluminiumoxydhydratpulver und das Titandioxydhydratpulver kann sein  $TiO_2 \cdot H_2O$ -Pulver oder  $TiO_2 \cdot 2H_2O$ -Pulver. Beispiele für die obengenannten Pulver von Materialien, welche die Metalloxydhydrate oder -anhy-  
35 dride als Hauptkomponenten enthalten, sind beispielsweise solche, die hauptsächlich enthalten hydratisiertes Siliciumdioxid und/oder wasserfreies Siliciumdioxid (nach-

1 stehend als "feines Siliciumdioxid" bezeichnet), wie z.B.  
kolloidales Siliciumdioxid, weißer Kohlenstoff und ultra-  
feines Siliciumdioxid, solche, die hauptsächlich enthalten  
hydratisiertes und/oder wasserfreies Aluminiumoxid, wie  
5 z.B. hydratisiertes plattenförmiges Aluminiumoxid und hy-  
dratisiertes faserförmiges Aluminiumoxid, und solche, die  
hauptsächlich enthalten hydratisiertes und/oder wasser-  
freies Titanoxid vom Rutil- oder Anatas-Typ. Unter diesen  
inerten anorganischen Pulvern bevorzugt sind feines Sili-  
10 ciumdioxid, Titandioxidpulver und Aluminiumoxidpulver.  
Das anorganische Pulver hat vorzugsweise eine durchschnitt-  
liche Teilchengröße von 0,001 bis 10 µm, insbesondere von  
0,005 bis 1 µm. In jedem Falle ist es bevorzugt, daß das  
anorganische Pulver die Eigenschaft hat, die Dispergierbar-  
15 keit der Wasser absorbierenden Harzteilchen, die durch die  
Wasserabsorption im gequollenen Zustand vorliegen, zu  
verbessern, insbesondere ihr Fließvermögen zu verbessern.

Bei den erfindungsgemäß verwendeten Vernetzungsmitteln  
20 handelt es sich um solche mit 2 oder mehr funktionellen  
Gruppen, die mit einer in dem Wasser absorbierenden Harz,  
das modifiziert werden soll, vorhandenen funktionellen  
Gruppe, wie z.B. Carboxylgruppe oder ihrem Salz, Hydroxyl-  
gruppe, Sulfogruppe, Aminogruppe oder dgl., reagieren  
25 können. Es können beliebige derartige Vernetzungsmittel  
ohne jede spezielle Beschränkung verwendet werden. Zu  
solchen Vernetzungsmitteln gehören beispielsweise die  
Glycidylätherverbindungen, polyvalente Metallsalze,  
Halogenepoxyverbindungen, Aldehydverbindungen, Isocyanat-  
30 verbindungen und dgl.

Typische Beispiele für die obengenannten Glycidylätherver-  
bindungen sind beispielsweise Ethylen- oder Polyethylen-  
glykoldiglycidyläther, Propylen- oder Polypropylenglykol-  
35 diglycidyläther und Glycerin- oder Polyglycerindiglycidyl-  
äther. Unter ihnen ist der Ethylenglykoldiglycidyläther  
am meisten bevorzugt.

01.02.85

9  
-x

3503458

- 1 Als obengenannte polyvalente Metallsalze können beispielsweise erwähnt werden Verbindungen, die durch ionische Reaktion mit der funktionellen Gruppe, wie z.B. einer Carboxylgruppe, die in dem Wasser absorbierenden Harz
- 5 vorliegt, Vernetzungen bilden können. Typische Beispiele dafür sind Halogenide, Sulfate und Nitrate von zweiwertigen Metallen (wie Magnesium, Calcium, Barium, Zink) oder dreiwertigen Metallen (wie Aluminium, Eisen) und insbesondere Magnesiumsulfat, Aluminiumsulfat, Eisen-
- 10 (III)chlorid, Calciumchlorid, Magnesiumchlorid, Aluminiumchlorid, Poly(aluminiumchlorid), Eisen(III)nitrat, Calciumnitrat und Aluminiumnitrat.

- Typische Beispiele für die obengenannten Halogenepoxy-
- 15 verbindungen sind beispielsweise Epichlorhydrin, Epibromhydrin und  $\alpha$ -Methylepichlorhydrin. Typische Beispiele für die Aldehydverbindungen sind beispielsweise Glutaraldehyd und Glyoxal. Typische Beispiele für die Isocyanatverbindungen sind beispielsweise 2,4-Tolylendiisocyanat und
- 20 Hexamethylendiisocyanat.

- Die Vernetzungsmittel können allein oder in Form einer Mischung derselben verwendet werden. Vorzugsweise wird ein geeignetes Vernetzungsmittel ausgewählt in Abhängigkeit
- 25 von der Art des zu modifizierenden Wasser absorbierenden Harzes. Der Zweck ihrer Verwendung besteht darin, dem Wasser absorbierenden Harz wieder eine vernetzte Struktur zu verleihen, wodurch die Eigenschaften des zu modifizierenden Wasser absorbierenden Harzes verbessert
- 30 werden. Unter den obengenannten Vernetzungsmitteln sind Diglycidylätherverbindungen, polyvalente Metallsalze und Halogenepoxyverbindungen für diesen Zweck besonders gut geeignet.

- 35 Erfindungsgemäß wird eine Mischung aus Wasser absorbierenden Harzteilen, Wasser, einem Pulver aus einem anorganischen Material und einem Vernetzungsmittel bei

1 erhöhter Temperatur gerührt, um die Vernetzung des Harzes zu bewirken, während Wasser abdestilliert wird. Das Wasser und das Vernetzungsmittel werden von dem Harz absorbiert und die Harzteilechen liegen beim Rühren im halbgequollenen  
5 Zustand vor. Auf 100 Gew.-Teile eines zu modifizierenden Wasser absorbierenden Harzes werden verwendet 0,1 bis 30, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-Teile eines inerten anorganischen Materialpulvers und 5 bis 65, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-Teile Wasser.

10

Wenn die Menge des inerten anorganischen Pulvers weniger als 0,1 Gew.-Teile auf 100 Gew.-Teile des Wasser absorbierenden Harzes beträgt, führt das Rühren des Harzes im halbgequollenen Zustand leicht zu einer Aggregation der  
15 Harzteilechen, so daß kein gleichmäßiges Fortschreiten der Vernetzungsreaktion erzielt wird oder das Fortschreiten der Vernetzungsreaktion selbst erschwert wird. Auch wenn das anorganische Material in einer Menge von mehr als 30 Gew.-Teilen verwendet wird, ist ein zusätzlicher Effekt kaum zu  
20 beobachten und es kann vielmehr eine Tendenz zur Abnahme des Absorptionsvermögens pro Gewichtseinheit des Wasser absorbierenden Harzes auftreten.

Wenn Wasser in einer Menge von weniger als 5 Gew.-Teilen  
25 auf 100 Gew.-Teile des Wasser absorbierenden Harzes verwendet wird, weist das durch weitere Vernetzung modifizierte Wasser absorbierende Harz noch eine unbefriedigende Festigkeit und Klebrigkeit des durch die Wasserabsorption gebildeten Gels auf. Wenn die Wassermenge mehr als 65 Gew.-  
30 Teile beträgt, tritt eine Aggregation der Harzteilechen in dem halbgequollenen Zustand auf, was zur Klumpenbildung führt, so daß die Vernetzungsreaktion nicht gleichmäßig fortschreitet. Wenn Wasser in einer Menge von 5 bis 65 Gew.-Teilen, vorzugsweise von 10 bis 50 Gew.-Teilen verwen-  
35 det wird, kann ein modifiziertes, Wasser absorbierendes Harz mit einem guten Absorptionsvermögen und sowohl mit einer hohen Wasserabsorptionsrate als auch mit einer hohen

01.03.55

M  
-8-

3503458

- 1 Gelfestigkeit erhalten werden, das durch die Wasserabsorption nicht klebrig wird. Darüber hinaus ist bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens die Verwendung irgendeines hydrophilen organischen Lösungsmittels wie beim Stand der Technik nicht erforderlich und eine Klumpenbildung als Folge einer Aggregation der gequollenen Harzteilechen kann verhindert werden allein durch die Anwesenheit des inerten anorganischen Pulvers, so daß das Reaktionssystem homogen wird und die Vernetzungsreaktion in einem Zustand, bei dem eine Rührung ganz gut möglich ist, leicht durchgeführt werden kann. Außerdem wird, wie oben angegeben, erfindungsgemäß überhaupt kein organisches Lösungsmittel verwendet und deshalb kann der volumetrische Wirkungsgrad bei der Herstellung des Wasser absorbierenden Harzes (die Ausbeute pro Volumeneinheit der Apparatur) in starkem Ausmaß erhöht werden. Außerdem sind Stufen zur Abtrennung (Rückgewinnung) und Reinigung des organischen Lösungsmittels nicht erforderlich und dies kann zur Herabsetzung der Kosten bei der Herstellung des Wasser absorbierenden Harzes beitragen.

- Die Menge des Vernetzungsmittels variiert in Abhängigkeit von der Art des Vernetzungsmittels und der Art des zu modifizierenden, Wasser absorbierenden Harzes, der Wassermenge, der Art und Menge des inerten anorganischen Pulvers, dem beabsichtigten Zweck des Wasser absorbierenden Harzes und anderen Faktoren. Im allgemeinen wird das Vernetzungsmittel in einer Menge von etwa 0,005 bis etwa 5,0 %, vorzugsweise von 0,01 bis 1,0 %, bezogen auf das verwendete Wasser absorbierende Harz, verwendet. Im allgemeinen führt die Verwendung einer geringeren Menge an Vernetzungsmittel als 0,005 % zu geringen Modifikationseffekten und wenn die Menge mehr als 5 % beträgt, wird der Vernetzungsgrad so hoch, daß das Absorptionsvermögen abnimmt.

Das erfindungsgemäße modifizierte Wasser absorbierende Harz wird beispielsweise hergestellt durch Mischen eines

- 1 zu modifizierenden, Wasser absorbierenden Harzes mit einem  
Pulver aus einem inerten anorganischen Material, an-  
schließende Zugabe einer wäßrigen Lösung eines Vernet-  
zungsmittels unter Rühren oder alternativ getrennter
- 5 Zugabe eines Vernetzungsmittels und von Wasser unter  
Rühren, Erhöhen der Temperatur des Reaktionssystems auf  
einen vorgegebenen Wert, um die Vernetzungsreaktion zu  
bewirken, und Fortsetzung der Reaktion, während das zuge-  
gebene Wasser aus dem System unter üblichem Druck oder
- 10 vermindertem Druck entfernt wird, wobei man das ge-  
wünschte Wasser absorbierende Harz erhält.

- Ein anderes Verfahren zur Herstellung des modifizierten  
Wasser absorbierenden Harzes besteht darin, daß man ein
- 15 zu modifizierendes, Wasser absorbierendes Harz mit einem  
Pulver aus einem anorganischen Material mischt, die Mi-  
schung auf eine vorgegebene Temperatur erhitzt, eine  
wäßrige Lösung eines Vernetzungsmittels (oder getrennt ein  
Vernetzungsmittel und Wasser) unter Rühren zugibt und
  - 20 dann die Mischung bei einer vorgegebenen Temperatur unter  
Rühren hält, um die Vernetzung zu bewirken, und trocknet.

- Bei den vorstehend beschriebenen Verfahren unterliegt die  
Art der Zugabe des Vernetzungsmittels und des Wassers
- 25 keinen speziellen Beschränkungen. Es sind beliebige Arten  
anwendbar, so lange vorgegebene Mengen des Vernetzungs-  
mittels und des Wassers im wesentlichen gleichmäßig den  
Wasser absorbierenden Harzteilen zugegeben werden können.  
Vom industriellen Standpunkt aus betrachtet sind das so-
  - 30 genannte Berieselungsverfahren und das Sprühverfahren  
bevorzugt.

- Die Art der Durchführung des Rührens während der Zugabe  
des Vernetzungsmittels und des Wassers zu den Harzteilen
- 35 oder während der nachfolgenden Vernetzungsreaktion unter-  
liegt keinen speziellen Beschränkungen. Es können beliebige  
Arten angewendet werden, die eine im wesentlichen

01.00.83

73  
-11-

3503458

- 1 gleichmäßige Durchmischung dieser Komponenten ergeben.  
Es können beispielsweise Rührer, pneumatische Rührer, Knetter und Pipeline-Mischer mit verschiedenen Typen und Formen der Rührblätter verwendet werden.
- 5 Die für eine glatte Durchführung der Vernetzungsreaktion geeigneten Temperaturbedingungen variieren in Abhängigkeit von der Art des verwendeten Vernetzungsmittels, der Art und Menge des inerten anorganischen Pulvers, dem
- 10 beabsichtigten Zweck des modifizierten, Wasser absorbierenden Harzes und anderen Faktoren und können daher nicht spezifisch angegeben werden. Es ist jedoch im allgemeinen bevorzugt, die Reaktion innerhalb des Temperaturbereiches von 40 bis 150°C durchzuführen.
- 15 Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene modifizierte, Wasser absorbierende Harz weist ein hohes Absorptionsvermögen auf und kann Wasser in einer hohen Absorptionsrate absorbieren. Auch ergibt es ein Gel, das
- 20 nicht-klebrig ist und eine hohe Gelfestigkeit aufweist. Ferner kann erfindungsgemäß das wie oben angegeben modifizierte, Wasser absorbierende Harz leicht und wirkungsvoll hergestellt werden.
- 25 Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein. Es ist vielmehr so, daß verschiedene Abänderungen und Modifikationen gegenüber den nachfolgenden Angaben durchgeführt werden können, ohne daß dadurch der Rahmen der vorliegenden
- 30 Erfindung verlassen wird.

#### Beispiel 1

- Ein zerlegbarer 300-ml-3-Hals-Kolben wurde mit 100 g
- 36 eines Pulvers eines vernetzten Polyacrylsäure-Kaliumsalzes (im Handel erhältlich unter dem Warenzeichen "Arasorb", hergestellt von der Firma Arakawa Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha) und 3 g feinteiligem Siliciumdioxid (im Handel er-

- 1 hältlich unter dem Warenzeichen "Aerosil 200", hergestellt von der Firma Nippon Aerosil Kabushiki Kaisha, durchschnittliche Teilchengröße 0,012 µm) beschickt. Das Ganze wurde unter Verwendung eines Rührers gut gerührt und eine
- 5 Lösung von 0,20 g Ethylenglykoldiglycidyläther, gelöst in 25 g Wasser, wurde portionsweise in den Kolben gegeben, während gerührt wurde, bis eine gleichmäßige Dispersion erhalten worden war. Die resultierende Mischung wurde dann etwa 1 h lang auf etwa 120°C erhitzt, um das Polymere zu
- 10 vernetzen, während Wasser abdestilliert wurde. Danach wurde das restliche Wasser unter vermindertem Druck (etwa 30 mm Hg) etwa 10 min lang abdestilliert, wobei man 95 g eines modifizierten, Wasser absorbierenden Harzes erhielt.
- 15 Unter Anwendung der nachstehend beschriebenen Verfahren wurden bei dem dabei erhaltenen Wasser absorbierenden Harz das Wasserabsorptionsvermögen, die Wasserabsorptionsrate, die Gelfestigkeit und die Gelklebrigkeit bestimmt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammen
- 20 mit dem Ergebnis der Beobachtung des Zustands des Wasser absorbierenden Harzes während der Vernetzungsreaktion angegeben.

#### Wasserabsorptionsvermögen

- 25 In einen 200-ml-Becher wurden 150 g entionisiertes Wasser und 0,12 g des erfindungsgemäß erhaltenen Wasser absorbierenden Harzes gegeben. Nach 30-minütigem Stehenlassen wurde das Harz durch ein Drahtnetz mit einer Maschenweite von 0,074 mm (200 mesh) filtriert und das Abstromwasser
- 30 ser wurde gewogen und das Absorptionsvermögen wurde unter Anwendung der folgenden Gleichung errechnet:

$$\text{Absorptionsvermögen} = \frac{\begin{array}{l} \text{(Gewicht des zu Beginn} \\ \text{zugegebenen Wassers)} \end{array} - \begin{array}{l} \text{(Gewicht des} \\ \text{Abstromwassers)} \end{array}}{\begin{array}{l} \text{(Gewicht des Wasser absorbierenden} \\ \text{Harzes)} \end{array}}$$

35



75  
-12-

01.00.85

3503458

1 Wasserabsorptionsrate

In einen 100-ml-Becher wurden 50 g physiologische Kochsalzlösung (0,9 gew.-%ige wäßrige Lösung von Natriumchlorid) und ein Rührstab gegeben. Während des Rührens mit  
5 600 UpM auf einem Magnetrührer wurden 2,0 g eines Wasser absorbierenden Harzes zugegeben, wobei eine Gelierung auftrat als Folge der Wasserabsorption und des Aufquellens, was zur Abnahme des Fließvermögens und zum Verschwinden des Wirbels um das Rührzentrum herum führte. Die Zeit  
10 von der Zugabe des Harzes bis zum Verschwinden des Wirbels wurde gemessen und als Index für die Wasserabsorptionsrate angegeben.

Gelfestigkeit

15 Es wurde ein Gel gebildet durch Mischen von 60 g physiologischer Kochsalzlösung mit 2,0 g eines Wasser absorbierenden Harzes (dieses Gel wird nachstehend als "30-fach-Gel" bezeichnet) und es wurde die Härte des Gels gemessen unter Verwendung eines Neocurdometers, hergestellt von der Firma  
20 Iio Denki Kabushiki Kaisha. Unter Härte ist die elastische Kraft beim Bruch des Gels zu verstehen.

Klebrigkeit des Gels

Im allgemeinen besteht die Neigung, daß Materialien, die  
25 eine Bruchkraft aufweisen, keine Konsistenz besitzen, während Materialien, die eine Konsistenz besitzen, keine Bruchkraft aufweisen. Daher wurde die Bruchkraft oder Konsistenz des 30-fach-Gels gemessen unter Verwendung des Neocurdometers und die Klebrigkeit des Gels wurde  
30 an Hand des gemessenen Wertes abgeschätzt. Der hier verwendete Ausdruck "Bruchkraft" steht für eine Kraft, die erforderlich ist, um den elastischen Körper an der Grenze der Elastizitätskraft zu brechen oder zu zerreißen, und unter dem hier verwendeten Ausdruck "Konsistenz" ist die  
35 scheinbare Viskosität zu verstehen, die in Form einer Reibungskraft dem Gelfluß entgegenwirkt.

1 Beispiele 2 bis 13 und Vergleichsbeispiele 2 und 5

Auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 wurden modifizier-  
te, Wasser absorbierende Harze hergestellt, wobei diesmal  
5 jedoch die in der folgenden Tabelle angegebenen Reak-  
tionssysteme angewendet wurden, und es wurden ihre physika-  
lischen Eigenschaften ermittelt. Die Ergebnisse sind in  
der folgenden Tabelle angegeben.

10 Vergleichsbeispiel 1

In einen zerlegbaren 1-1-Drei-Hals-Kolben wurden 100 g  
eines vernetzten Polyacrylsäure-Kaliumsalzes (im Handel  
erhältlich unter dem Warenzeichen "Arasorb", hergestellt  
15 von der Firma Arakawa Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha) ge-  
geben und es wurden 200 g Methanol in den Kolben gegeben  
und es wurde gründlich gerührt mit einem Rührer, um die  
Polymerteilchen zu dispergieren. Dem Kolben wurde eine  
Lösung von 0,20 g Ethylenglykoldiglycidyläther, gelöst in  
20 einem Gemisch aus 100 g Methanol und 30 g Wasser, zuge-  
tropft zur Herstellung einer Aufschlammung. Die Auf-  
schlammung wurde unter Rühren erhitzt, um die Vernetzung  
des Polymeren zu bewirken, während Methanol und Wasser  
abdestilliert wurden. Das zurückbleibende Methanol und das  
25 zurückbleibende Wasser wurden dann unter vermindertem  
Druck (30 mm Hg) 30 min lang abdestilliert, wobei man  
90 g eines modifizierten, Wasser absorbierenden Harzes  
erhielt.

30 Das erhaltene modifizierte Wasser, absorbierende Harz wur-  
de auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 beurteilt.  
Die Ergebnisse sind in der Tabelle angegeben zusammen  
mit dem Zustand des Harzes, der während der Vernetzungs-  
reaktion beobachtet wurde.

35

Vergleichsbeispiele 3, 4 und 6

Die Verfahren des Beispiels 1 wurden wiederholt, wobei

01.02.85

77  
-15-

3503458

1 diesmal jedoch die in der folgenden Tabelle angegebenen  
Reaktionssysteme verwendet wurden, es wurden jedoch die  
gewünschten Produkte nicht erhalten wegen des Auftretens  
einer Blockierung der Polymerteilchen während der Zugabe  
5 von Wasser oder der Vernetzungsreaktion.

10

15

20

25

30

35

Tabelle

	Reaktionssystem (g)				Ausbeute (g)
	wasser absorbierendes Harz	anorganisches Pulver	Vernetzungs- mittel	Lösungs- mittel	
Beisp. 1	Arasorb (100)	Aerosil 200 (3)	EGDG (0.2)	Wasser (25)	95
" 2	Resin A (100)	" (3)	" (0.2)	" (25)	96
" 3	Resin B (100)	" (3)	" (0.2)	" (25)	96
" 4	Arasorb (100)	" (3)	" (0.2)	" (10)	96
" 5	" (100)	" (3)	" (0.2)	" (50)	96
" 6	" (100)	" (3)	" (0.05)	" (25)	95
" 7	" (100)	" (3)	" (1.0)	" (25)	96
" 8	" (100)	" (1)	" (0.2)	" (25)	94
" 9	" (100)	" (10)	" (0.2)	" (25)	103
" 10	" (100)	TiO <sub>2</sub> (3)	" (0.2)	" (25)	95
" 11	" (100)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3)	" (0.2)	" (25)	95
" 12	" (100)	Aerosil 200 (3)	Epichlorohydrin (0.3)	" (25)	95
" 13	" (100)	" (3)	MgCl <sub>2</sub> (0.6)	" (25)	95
Vergl. Beisp. 1	" (100)	-	EGDG (0.2)	Methanol (300) Wasser (30)	90
" 2	" (100)	Aerosil 200 (3)	" (0.2)	Methanol (25)	93
" 3	" (100)	-	" (0.2)	Wasser (25)	-
" 4	" (100)	Aerosil 200 (20)	" (0.2)	" (120)	-
" 5	" (100)	" (3)	" (0.2)	" (3)	92
" 6	" (100)	" (0.5)	" (0.2)	" (25)	-

3503458

Tabelle - Fortsetzung

Zustand während Wasserab- sorptionssorptions- der Reaktion onsrates (s) vermögen			Physikalische Eigenschaften des Gels		
			Härte (dyn/cm <sup>2</sup> )	Bruchkraft (dyn/cm <sup>2</sup> )	Konsistenz (dyn/cm <sup>3</sup> )
Beisp. 1	gut	330	38.32x10 <sup>3</sup>	12.94x10 <sup>4</sup>	-
" 2	"	360	30.77x10 <sup>3</sup>	9.76x10 <sup>4</sup>	-
" 3	"	310	41.27x10 <sup>3</sup>	14.21x10 <sup>4</sup>	-
" 4	"	460	28.61x10 <sup>3</sup>	10.22x10 <sup>4</sup>	-
" 5	"	290	43.29x10 <sup>3</sup>	15.30x10 <sup>4</sup>	-
" 6	"	620	25.20x10 <sup>3</sup>	8.24x10 <sup>4</sup>	-
" 7	"	190	44.02x10 <sup>3</sup>	15.89x10 <sup>4</sup>	-
" 8	"	360	31.73x10 <sup>3</sup>	10.12x10 <sup>4</sup>	-
" 9	"	300	37.31x10 <sup>3</sup>	14.03x10 <sup>4</sup>	-
" 10	"	410	30.08x10 <sup>3</sup>	10.00x10 <sup>4</sup>	-
" 11	"	370	33.72x10 <sup>3</sup>	11.71x10 <sup>4</sup>	-
" 12	"	460	28.91x10 <sup>3</sup>	8.76x10 <sup>4</sup>	-
" 13	"	280	39.11x10 <sup>3</sup>	13.19x10 <sup>4</sup>	-
Vergl. Beisp. 1	"	350	36.37x10 <sup>3</sup>	12.74x10 <sup>4</sup>	-
" 2	"	760	0.62x10 <sup>3</sup>	-	4.8x10 <sup>4</sup>
" 3 Blockierung	-	-	-	-	-
" 4	"	-	-	-	-
" 5 gut	690	0.7	7.53x10 <sup>3</sup>	-	5.02x10 <sup>4</sup>
" 6 Blockierung	-	-	-	-	-

79  
-11-

3503458

1 Fußnoten zur Tabelle

Arasorb: vernetztes Polyacrylsäure-Kaliumsalz, hergestellt von der Firma Arakawa Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha

5 Resin A: im Handel erhältliches vernetztes Stärke-Natriumacrylat-Pfropfcopolymeres

Resin B: vernetztes Acrylamid/Kaliumacrylat/Kalium-2-acrylamid-2-methylpropansulfonat-Terpolymeres in einem Molverhältnis 3/4/3

10 Aerosil 200: feinteiliges Siliciumdioxid, hergestellt von der Firma Nippon Aerosil Kabushiki Kaisha

EGDG: Ethylenglykoldiglycidyläther.

Zusätzlich zu den in den Beispielen verwendeten Komponenten können in den Beispielen auch andere Komponenten, wie sie weiter oben in der Beschreibung angegeben sind, verwendet werden, wobei praktisch die gleichen Ergebnisse erzielt werden.

20

-----

25

30

35

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**